

DERWENT-ACC-NO: 1974-70173V

DERWENT-WEEK: 197440

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low expansion high-strength crystal glass mfr
- from glass mixt. contg. vanadium oxide as the main
strength increasing component

PATENT-ASSIGNEE: ISHIZUKA GLASS KK[ISHT]

PRIORITY-DATA: 1972JP-0083844 (August 15, 1972)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|----------------|---------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC | | |
| JP 49037921 A | April 9, 1974 | N/A |
| 000 N/A | | |
| JP 76022491 B | July 10, 1976 | N/A |
| 000 N/A | | |

INT-CL (IPC): C03C003/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49037921A

BASIC-ABSTRACT:

Glass-ceramics having high strength and low expansibility were
manufd. by
thermally treating a glass contg ZrO₂ 0.5-6, F 0.5-6, TiO₂ 0-5, SiO₂
50-73,
Al₂O₃ 12-35, Li₂O 2-7, and V₂O₅ 0.1-6 wt % where the sum of the above
components should be >=90 wt %. The strength increase is mainly due
to V₂O₅.

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-A08; L01-K02;

----- KWIC -----

られる高強度低膨張性結晶化ガラスに関する。上記成分の中で強度増大に特に寄与する成分は V_2O_5 であつて、 V_2O_5 の成分の添加は結晶化ガラスの曲げ強度の値を、添加せぬ場合に比べて1.5～3倍増大させる。 V_2O_5 成分添加の上記効果を示す実験結果を第1表に示す。

第 1 表

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| SiO_2 | 61.8 | 61.8 | 61.8 | 61.8 | 61.8 | 61.8 |
| Al_2O_3 | 22.8 | 22.8 | 22.8 | 22.8 | 22.8 | 22.8 |
| Li_2O | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 4.7 |
| MgO | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| ZrO_2 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| F | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| TiO_2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| B_2O_3 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| K_2O | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| B_2O_3 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| V_2O_5 | 0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 6.0 |
| 結晶化曲げ強度 (Kg/cm^2) | 2050 | 2560 | 4630 | 5800 | 6280 | 3500 |
| 結晶化係数 ($20-400^\circ C$) | 1.03 | 1.12 | 1.13 | 1.26 | 1.38 | 1.76 |

第1表のNo.2～6におけるガラス組成はNo.1のガラスに V_2O_5 成分を添加したものである。第1表の結

- 3 -

晶化割合したパッチを1500～1600℃で3～6時間溶解した後、直径約5mm、長さ約50mmの丸棒を成形した。このガラス試料を電気炉中で5℃/分以下の速度で加熱を続け、750～850℃で1時間保持し、その後約1000～1100℃まで5℃/分の速度で加熱を続けて約2時間保持することによつてガラスを結晶物に変化させ、その後炉外に取出し放冷した。

本発明において ZrO_2 、F、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O および V_2O_5 の必須成分を上記の如く限定した理由は次の如くである。

ZrO_2 が0.5%以下の場合には、熱処理による微細・緻密結晶の析出が不充分のため、高い曲げ強度を有する結晶化ガラスが得られず、また6%以上の場合にはガラスの液相温度が高くなり、成形が困難となる。従つて ZrO_2 は0.5～6%に限定される。Fが0.5%以下の場合には ZrO_2 との相乗品出作用による微細な結晶を多量に得られ難く

- 5 -

果から、 V_2O_5 を含有しない組成の結晶化ガラスの曲げ強度は2000 Kg/cm^2 程度であるのに対し、 V_2O_5 を含有させると曲げ強度は増大し約6000 Kg/cm^2 にも達する高い曲げ強度を有する低膨張性結晶化ガラスが得られることが分る。

本発明に基づく実施例を次に記載する。

第 2 表

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| SiO_2 | 63.7 | 62.5 | 58.7 | 58.0 | 60.1 | 59.0 |
| Al_2O_3 | 22.7 | 21.1 | 26.4 | 27.8 | 25.9 | 25.2 |
| Li_2O | 4.2 | 6.1 | 4.4 | 4.4 | 4.1 | 4.0 |
| MgO | 0.9 | 2.8 | — | — | 0.9 | 0.9 |
| P_2O_5 | — | — | 3.5 | — | — | — |
| ZrO_2 | 1.9 | 2.0 | 1.0 | 2.6 | 2.6 | 2.5 |
| F | 1.6 | 3.0 | 2.0 | 1.0 | 1.5 | 1.5 |
| TiO_2 | 1.8 | 0.5 | 2.0 | 1.9 | 1.8 | 1.7 |
| Na_2O | 0.6 | — | — | 0.6 | 2.5 | 0.5 |
| K_2O | 0.6 | — | — | 0.6 | 0.5 | 0.5 |
| CaO | — | — | — | 0.6 | — | — |
| B_2O_3 | — | — | 1.0 | — | — | — |
| V_2O_5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 2.5 | 2.1 | 4.2 |
| 結晶化曲げ強度 (Kg/cm^2) | 4750 | 5100 | 5360 | 4900 | 6100 | 4400 |
| 結晶化係数 ($20-400^\circ C$) | 1.15 | 1.45 | 1.20 | 1.10 | 1.16 | 1.50 |

ガラスが第2表のNo.1～6に示す組成になるよ

- 4 -

強度の大きい結晶化ガラスが得られず、6%以上の場合にはガラス溶解中におけるガラス表面からのFの逸散が激しいためガラスが不均質になり易く、そして炉材の損傷を大きくする。従つてFは0.5～6%に限定される。 TiO_2 はFと共に ZrO_2 をガラス中に溶解させ、ガラス中に残存し易い ZrO_2 スカムを除去する効果がある。 TiO_2 が5%以上の場合にはガラスの作凝性が悪くなり、又製品を着色する。従つて TiO_2 は0～5%に限定される。

SiO_2 が50%以下の場合には結晶化ガラスの化学的耐久性が劣化し矢張り傾向が大きくなる。又73%以上の場合はガラスの溶解性、作凝性が悪くなる。従つて SiO_2 は50～73%に限定される。

Al_2O_3 は12%以下の場合にはガラスの液相温度が高くなり、3.5%以上の場合にはガラスが難溶性となる。従つて Al_2O_3 は12～35%に限定さ

- 6 -

れる。 Li_2O が 2% 以下の場合、または 7% 以上の場合は $20 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ 以下の低膨張性を有する結晶化ガラスが得られない。

従つて Li_2O は 2~7% に限定される。

V_2O_5 が 0.1% 以下の時には ZrO_2 , P の相乗品出作用により成る微細且つ緻密な結晶が得られ難く、強度の大なる結晶化ガラスが得られず、6% 以上の場合には低膨張性を有する結晶化ガラスが得られない。従つて V_2O_5 は 0.1~6% に限定される。

前記 ZrO_2 , P , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O および V_2O_5 の合計が 90% 以下であれば所望の強度を有する結晶化ガラスが得難い。

従つて前記成分の合計は少なくとも 90% に限定される。

この他、 Na_2O , K_2O , PbO , ZnO , BaO , SrO , CaO , MgO , B_2O_3 等を 1 種または 2 種以上を本発明の特性に大なる変化を与えない程度、たとえば PbO , ZnO , BaO , SrO は 3% 程度以下、 Na_2O , K_2O , CaO , MgO , B_2O_3 は

- 7 -

5% 程度以下添加しても差支えない。

本発明によれば原ガラスに比し極めて高い曲げ強度を有し、しかも $20 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ 以下の低膨張性を有する結晶化ガラスが得られる。最終結晶化ガラス製品は、切断、研磨等の加工を施しても高強度特性が低下することなく、大なる機械的強度と優れた耐熱衝撃性が要求される料理用器物および工業材料、電子部品等広い範囲の用途に適している。

特許出願人 石塚硝子株式会社

- 8 -

5. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人
の発明者

ナゴヤシミリタハスガサノカド

住所 愛知県名古屋市長区瑞穂町篠ノ風3丁目
142番地

ウツミ コタカ
氏名 内海 裕

- 2 -